

(37) Claims

Claim 1

F-8593 S60-24852

A method for manufacturing high-modulus, high-strength fiber wherein zone-drawing is carried out such that a noncrystalline or lowest possible crystalline thermoplastic synthetic fiber is drawn under tension while being locally heated from the periphery to a temperature at or above its glass transition temperature and up to its crystallization temperature as it passes through a short constant heating zone, thus forming a noncrystalline or lowest possible crystalline high-orientation fiber, and thereafter, zone heat treatment is carried out such that the fiber obtained as stated above is passed through a short heating zone at or above its crystallization temperature to be locally heat treated from the periphery while tension sufficient to stretch molecular chains to their limit is applied.

Detailed Description of the Invention:

The present invention relates to a method for manufacturing a novel high-modulus, high-strength fiber; more specifically, it relates to manufacture of a novel high-modulus, high-strength fiber with a structure extremely similar to completely drawn crystal by the zone-drawing and zone-heat treatment of a noncrystalline or lowest possible crystalline raw fiber made from a publicly known polymer.

Recently, research in manufacturing high-modulus, high-strength fibers has become very active. Such research can be roughly divided into research searching for new polymers and research on reorganizing the higher-order structure of common polymers.

A typical example of the former is the development of Kevlar fiber (for example, U.S. Patent No. 3,671,642, and U.S. Patent No. 3,600,350, specification etc.); but while there have been reports on the synthesis of a wide variety of polymers, the success rate in commercialization has been extremely low, as requirements in terms of costs, demands for distinguishing characteristics, and certainty of demand, remain unfulfilled.

1F-85-93

3

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公告

⑮ 特許公報(B2)

昭60-24852

⑯ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公告 昭和60年(1985)6月14日

// D 02 J 1/22
D 01 F 6/60
6/62

6613-4L
6791-4L
6791-4L

発明の数 1 (全12頁)

⑱ 発明の名称 高弾性率、高強度繊維の製造法

⑲ 特 願 昭54-85865

⑳ 公 開 昭56-15430

㉑ 出 願 昭54(1979)7月9日

㉒ 昭56(1981)2月14日

特許法第30条第1項適用

① Division of Polymer Chemistry Inc., American Chemical Society, Papers presented at the Joint ACS/JCS, Honolulu Meeting Vol. 20, No. 1, April 1979, P. 778~779に発表

② ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu, Hawaii, April 1-6, 1979, 「ABSTRACTS OF PAPERS」203に発表

㉓ 発 明 者 功 刀 利 夫 荏崎市神山町北宮地890番地
㉔ 発 明 者 鈴 木 章 泰 甲府市大手2丁目3番9号
㉕ 発 明 者 秋 山 勇 甲府市屋形1丁目8番25号
㉖ 発 明 者 橋 本 穂 甲府市千塚5丁目4番3号
㉗ 出 願 人 功 刀 利 夫 荏崎市神山町北宮地890番地
審 査 官 辻 良 子
㉘ 参 考 文 献 特公 昭39-24313 (JP, B1) 特公 昭50-16445 (JP, B2)

1

2

⑲ 特許請求の範囲

1 ソーン延伸として非晶質あるいは可能な限り低結晶性の熱可塑性合成繊維を短い加熱帯域を通してそのガラス転移点以上結晶化温度までの温度で周囲から局所的に加熱しながら緊張下に延伸して非晶質あるいは低結晶性の高配向繊維となし、ついでソーン熱処理として記で得られた繊維に分子鎖が伸び切る高度の緊張を加えつつ結晶化温度以上の温度で短い加熱帯を通過させて周囲から局所的に熱処理することを特徴とする高弾性率、高強度繊維の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、新規な高弾性率、高強度繊維の製造法に関するものであり、さらに詳細には、公知のポリマーからなる非晶質あるいは可能な限り低結晶性の原繊維をソーン延伸、ソーン熱処理することによつて、完全伸び切結晶にきわめて類似した構造を有する新規な高弾性率、高強度繊維の製造に関するものである。

近年、高弾性率、高強度繊維の製造に関する研

究が非常に活発になつている。それらの研究を大別すると、新ポリマーの探索の研究と汎用ポリマーの高次構造再編成の研究とに分けられる。

前者については、ケブラー (Kevlar) 繊維 (たとえば米国特許第3, 671, 542号、米国特許3, 600, 350号明細書など) の開発がその典型的な例であるが、その他については非常に多種類のポリマーの合成に関する報告があるにもかかわらず、原料コスト面、卓越した特性の要求、需用の確保など多くの要求事項が満たされねばならぬため、その工業化に成功する確率はきわめて小さい。

一方、後者については、高圧押出成型 (たとえばジャーナル オブ ポリマーサイエンス、ポリマーフィジックスエディション (J. Polym. Sci., Polym. phys. Ed.) 12, 635 (1974) など)、高速紡糸 (たとえば繊維学誌、33, T-208 (1977))、高圧結晶化 (たとえばポリマー (polymer)、14, 463 (1973))、超延伸 (たとえばジャーナル オブ ポリマーサイエンス、ポリマーフィジッ

クスエデツション (J. Polym. Sci., Polym. Shys. Ed.) 13, 1177 (1975) およびジャーナルオブポリマーサイエンス、ポリマーフィジックスエデツション (J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.) 15, 1427 (1977) など)、凍結紡糸 (たとえば特公昭 51-6241号公報)、高弾性硬質繊維 (たとえばジャーナルオブマクロモレキュラーサイエンスフィジックス (J. Macromol. Sci. - Phys.) B5, 72 (1971))、高弾性硬質皮膜 (たとえばエシーエス ポリマープリプリント (ACS, Polymer Preprints) 14, 88, 268 (1973)) およびフラッシュ紡糸 (たとえば高分子学会編「高分子の分子設計」培風館 (1972) 12頁) など、多くの研究が報告されている。

しかし、その工業化や製品の品質などに問題が多く十分にその目的を達していない現状にある。たとえば、すでに工業的規模で生産されている場合でも、フラッシュ紡糸では短繊維しか得られず、また高速紡糸では溶融物の急冷のため結晶性が低く品質にもう一步の感がある。また、高圧結晶化は電子顕微鏡観察が可能な程度のパルクしか得られず実用的価値がない。

本発明者らは、このような高弾性率、高強度繊維の分野において、新たな発想に基づいて完全伸び切り鎖結晶を得るため鋭意研究を行なった過程で、得られた繊維がきわめて優れた力学的性質を有することがわかり、かつこのような繊維がかなり容易に得られることが明らかとなり、本発明を完成するにいたったものである。

すなわち、本発明は、ゾーン延伸として非晶質あるいは可能な限り低結晶性の熱可塑性合成繊維を短い加熱帯域を通してそのガラス転移点以上結晶化温度までの温度で周囲から局所的に加熱しながら緊張下に延伸して非晶質あるいは低結晶性の高配向繊維となし、ついでゾーン熱処理として上記で得られた繊維に分子鎖が伸び切る高度の緊張を加えつつ結晶化温度以上の温度で短い加熱帯を通過させて周囲から局所的に熱処理することの特徴とする高弾性率、高強度繊維の製造法である。

本発明はこのように構成するので、きわめて小さいエネルギーで延伸、熱処理の効果を十分にあげることができる。すなわち、延伸は、ゾーンによる非常に小さいエネルギーでネッキングを生じきわめて容易に歪のない状態で迅速に行なうこと

ができ、熱処理もゾーンによる非常に小さいエネルギーで予熱、加熱結晶化を行なうことができる。しかも、加熱時間が短かくてよいので繊維自体の熱分解を防ぐ意味できめて有益である。さらに、本発明においては装置も簡単で済み、操作も非常に容易であるなど、種々の利点がある。

このような利点を総合すると、本発明は、きわめて優れた工業的な、高弾性率、高強度繊維の製造法であるといえる。

上記構成に係る本発明方法と従来の高弾性率、高強度繊維の製造法との著しく相異なる点は次のとおりである。

- (1) 高速紡糸、凍結紡糸、フラッシュ紡糸などの方法では伸び切り鎖構造を得ようとするあまり高速、凍結などの手段を用いるので得られた繊維は非平衡、非晶構造になり異いが、本発明方法では十分安定な結晶組織を形成させることができる。
 - (2) 高圧押出、高圧紡糸などの方法では原料側に高圧をかけ、製品側に加える引っ張り力は補助的であり紡糸口付近のせん断力に分子鎖の配向を期待しているが、分子鎖は口金付近で“糸くず状”につまる危険性がある。これに対し本発明方法では引っ張り力のみを利用しているので分子鎖は伸び切り以外のコンホメーションはとりにくい。
 - (3) 他の方法は溶融体から繊維や皮膜を成型するさいに目的とする組織を直接完成しようとするが、本発明方法ではより低温において二次加工によりこれを行なおうとするものである。
- 以下、本発明を構成する各要件について説明を行なう。

本発明に使用する原繊維としては、ラメラ等の既存の結晶を含まない非晶質繊維が好ましいが、これら得られない場合、低結晶性無配向繊維でも使用できる。本発明で使用した原繊維の配向度と結晶性を示すと、ポリエチレンテレフタレートで、複屈折は 0.3×10^{-3} 、密度法による結晶化度は1.8%であり、またナイロン6で、複屈折は 0.5×10^{-3} 、密度法による結晶化度は27.7%である。このような繊維は、通常紡糸したま (as spun) の繊維に相当する。本発明に使用する繊維の繊維度、外径などの形状については、特に制限されない。本発明に使用される原繊維の材質には、本発

明者らの知見によると、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6のほかポリプロピレンおよびポリエチレンなどの結晶性ポリマーも対象とする。

本発明においては、原繊維にまずゾーン延伸を適用するものである。このゾーン延伸では、原繊維の結晶化を可能なかぎり防ぎ分子鎖を引き揃え束状に凝集することを目的とする。換言すると、できるかぎり低結晶性でかつ高配向の繊維とすることにある。本発明のゾーン延伸によれば、原繊維はネッキングを生じつつきわめて容易にすばやく延伸されるばかりでなく、歪のない状態で均一に延伸される。

本発明のゾーン延伸は、第1図に示したきわめて簡単な装置で実施することができる。第1図において、移動可能なクロスヘッド1には幅2mmのリング状加熱炉またはバンドヒーター2が1個だけ固定してとりつけられている。この加熱炉は、定電圧器（図示せず）に接続されていて炉2温度は一定に保持できるようになっている。一方、原繊維3の上端はホルダー4に固定されており、その下端もチャック5によつて固定されていて、棒状物6および7によつてその位置を定めるようにしてある。また原繊維の下端は、図示されていない荷重によつて原繊維に任意の高張力が加えられるようになっている。また上記リング状加熱炉2は繊維軸にそつて上下方向に移動可能であり、その移動速度は、たとえば2, 4, 8, 10, 20, 40 mm/minのような速度のうちいずれか一つを選ぶことができるようになっている。

第1図に示す装置では、1個のリング状加熱炉を適用した最も単純な例示しているが、本発明の実施の際はこれにより必ず1個だけである必要は全くなく、複数個使用することももちろんできる。同様に、加熱炉の形態においてもリング状ばかりでなく、例えばコ字型にするとカニの字型にするとカニの形態の加熱炉が使用できるし、また移動速度によつて加熱炉の幅（厚み）を任意に選定することができる。複数個の炉を使用する場合には炉の上下間に冷却装置（たとえば空冷装置、水冷装置）をとり入れる方式は特に効果的である。一方、処理されるべき原繊維自体も第1図では最も単純な1の場合を示しているが複数本を連続して直線状に並べたり、リング状に並べたり

種々の形態で処理することが可能である。このように、本発明の実施においては本発明の技術思想に変化を来さない範囲で種々の態様で実施することができる。

一般にゾーン延伸は、リング状加熱炉2を原繊維の下端より上に向つて移動することによつて行なわれる。

ゾーン延伸の際の適用温度は、原繊維の材質、形態、張力の大きさ、炉の移動速度などによつて異なるが、本発明ではゾーン延伸後の繊維ができる限り高配向、低結晶性でしかも歪が少なくなるよう考慮して定められる。本発明者らは、原繊維のほぼ結晶化温度以下で延伸することが必要であることに鑑みガラス転移温度よりも高くかつ結晶化温度よりも低い温度を適用した。しかし、炉の移動速度の大きさによつては結晶化温度より高い場合もとりうる。前記したようにゾーン延伸の過程で可能な限り分子鎖の配向状態を良好とする必要があるが、ゾーン延伸の温度が高すぎる場合には結晶化を伴うことになつて適当ではない。

ゾーン延伸の際の炉の移動速度、張力については、ゾーン延伸後の繊維ができる限り高配向、非晶質でしかも歪が少なくなるよう適宜選定する。この場合、材質、ゾーン延伸温度、炉の移動速度との間の関連の上で好ましい張力が選定されるべきであり、たとえば張力が過大である場合には、組織の破壊のための白化につながり傾向がある。

また、多段方式によるゾーン延伸法も有効な方法であり、①一定温度で順次張力を増加させる方法、②一定張力で順次温度を増加させる方法、③温度、張力とも増大させる方法なども適用できる。

このようにしてゾーン延伸された繊維は、この段階ではまだ低結晶性、高配向性の繊維である。このような状態では、ヤング率、破断強度などの機械的性質において、下記するひきつづいて行なわれるゾーン熱処理が加えられたものに比較してまだ小さく不充分である。

ゾーン延伸した繊維は、ひきつづいてゾーン熱処理されることが必要である。このゾーン熱処理は、ラメラ晶の生成を抑制し、繊維全体を伸び切り鎖結晶で構成するための処理である。

ゾーン熱処理に用いる装置は、ゾーン延伸の際に用いたものと同様の装置を用いることができ

る。属1図に示す装置を適用する場合、リング状加熱炉2を一定の温度とし、この加熱炉を試料3の一端から一定の速度で移動して行なう。すなわち、ゆつくりとリング状加熱炉を移動させながら試料の一端から伸びる切り鎖結晶を順次形成させる。この際、繊維の分子鎖は次第に引き揃えられ束状に結晶化することになる。このようなゾーン熱処理においては、加熱された部分は軟化し全張力が集中的に作用することになるので配向結晶化がより有効に進行することになる。このことはまた、結晶核の多発を防ぎ、結晶の内部歪を排除し、長時間加熱ではないので熱劣化もないなどの利点につながる。なお、上記したリング状加熱炉の移動方向は、試料の熱処理による伸長がみられる間は下から上へ行なうが、寸法が安定すればどちらの方向からでも行なうことができ、いずれの方向から行なっても、予熱、加熱結晶化、冷却のプロセスが炉の移動によつて一度に達成することができる。

ゾーン熱処理は、ゾーン延伸の場合にくらべてより高温、高張力下で行なわれる必要がある。ゾーン熱処理の温度は、原繊維の材質、形態、張力、炉の移動速度などによつても異なるが、結晶化温度以上であり、好ましくは結晶化温度以上融点近傍までの温度である。そして、より優れた物性を有する繊維を得ようとする場合には、一つの尺度として、温度を後記するようにヤング率の極大付近に設定することができる。熱処理温度が適切でなく高温に過ぎるとヤング率が低下するばかりでなく、だんだんと繊維が白化した切断することとなる。これは、おそらく、繊維に歪や局部破壊が生ずるためであると考えられる。

ゾーン熱処理の時間は、前記したことから容易に理解されるように、1分間などというきわめて短時間で行なうことができる。また、ゾーン熱処理もまたゾーン延伸と同様、多段方式をとりうるのでこれによると一層時間を短縮でき効果を上げることができる。

ゾーン熱処理の際の張力は、ゾーン延伸の場合にくらべて高張力である（高度に緊張する）必要があり、より優れた物件を得ようとする場合には張力を、ゾーン熱処理温度と同様、得られる繊維のヤング率の極大付近に定めることができる。張力についても、過大にすぎる場合には、熱処理温

度と同様、繊維に歪や局部破壊が生ずることになる。熱処理時の緊張は分子鎖のホールディング(Folding)を防ぐのに有効で、とくにゾーン熱処理の場合はせまい加熱帯、短い熱処理時間にもかかわらず高配向、高結晶性の束状繊維組織を形成し、高弾性率、高強度を示す繊維を容易に作製する上でも重要な要件であるといえる。

ゾーン熱処理の回数については、第1図に示した装置で実施した結果では1回では不充分であり、少なくとも3回が必要であつた。3回以上で次第に一定値を示すようになり、5回程度が最適の結果を示した。

以上の説明から理解できるように、本発明方法では、ゾーン延伸とゾーン熱処理とを連続して一つの装置で実施することができる。すなわち、リング状加熱炉またはバンドヒーターを複数個所定の間隔をおいて設け、それぞれの加熱炉またはバンドヒーターの温度をゾーン延伸に適当な温度およびゾーン熱処理に適当な温度とし、それぞれの張力を慣用の手段を用いて制御することによつて、ゾーン延伸とゾーン熱処理とを連続的に行なうことができる。この際、炉と炉の間に冷却装置を挿入すると一層、効果が上ることは前述と同様である。このことは縦型の装置においても、またゾーン延伸の装置において示した横型の装置においても同様に適用できる。

このようにして得られた繊維は、微細構造上も、機械的特性においても非常に顕著なものとなるというきわめて興味のある結果を示す。

得られた繊維の微細構造に関し、本発明によつて得られた繊維の複屈折および結晶化度は、従来の多くの報告値よりも高く、非常に高い配向状態および高結晶状態にあるといえる。すなち、ポリエチレンテレフタノートの複屈折および結晶化度は後記する実施例にもあるように、0.247および60%にも達し、またナイロン6の複屈折および結晶化度は0.062および48.9%に達する。

本発明によつて得られた繊維の結晶組織については、小角X線回折の子午線干渉から判断すると、ラメラの存在も若干認められるが結晶組織の主体は伸び切り鎖結晶であると考えられる。

本発明によつて得られた繊維の非晶領域における分子鎖の凝集状態については、動的粘弾性、クリープおよび熱収縮の測定結果から、高度の緊

張、拘束状態にあるということが出来る。すなわち、本発明によつて得られた繊維は、例えばポリエチレンテレフタノートの場合、200℃までクリープが全く生じなく、熱収縮は約4%にすぎないので、このことから本発明によつて得られた繊維は、非晶領域における分子鎖が十分伸び切っており、密に充填した束状凝集となつているものと考えられる。

以上の説明から明らかな通り、本発明によつて得られた繊維の微細構造は、ほぼ完全に配向した束状結晶と十分伸び切つた非晶鎖からなるふさ状ミセル構造を実質的にとつているものと考えられる。

得られた繊維の機械的特性に関し、本発明によつて得られた繊維のヤング率は、他の方法で熱処理された繊維にくらべて著しく高い。例えばゾーン熱処理したポリエチレンテレフタノート繊維のヤング率は $18 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ であり、これはポリエチレンテレフタノート結晶弾性率値 $107.8 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ の1/6に相当する。またゾーン熱処理したナイロン6のヤング率は、ナイロン6の結晶弾性率 $165 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ よりもかなり低いが、市販の高張力繊維の値($2.7 \sim 5.0 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$)にくらべると著しく高い値といえる。また、ゾーン熱処理したポリプロピレン繊維のヤング率は $21.7 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ であり、これはポリプロピレンの結晶弾性率 $34 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ のほぼ2/3に相当する。

また、本発明によつて得られた繊維の他の機械的特性、すなわち、動的弾性率、破断強度などについても、後記する実施例において示すように、他の方法によつて熱処理されたものにくらべてかなり高い値を示している。

以下、実施例によつて、本発明をさらに具体的に説明を行なう。なお、実施例中の各測定項目は、下記する方法によつた。

- (1) ヤング率、破断強度および破断伸度の測定
繊維について測定し、装置はTENSILON UTM-II-Type (Toyo-Baldwin社) によつた。試料の初長は20mmで室温23℃、RH約65%の条件下で応力-ひずみ曲線を求、これよりヤング率、破断強度および破断伸度を常法(日本工業規格、繊維の引張試験方法VIS L1069)により求めた。

(2) 動的粘度弾性の測定

測定温度範囲はポリエチレンテレフタノートは室温から200℃付近までとし、ナイロン6は室温から170℃までとした。試料は初長20mmの単繊維を用いた。装置はVINRON II-Type (Toyo-Baldwin社) によつて。なお、駆動周波数110Hz、昇温速度 $3.6^\circ\text{C}/\text{min}$ (PET) および $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ (ナイロン6) とした。

(3) 複屈折の測定

ベレック・コンペンセーターを備えた偏光顕微鏡を用い、空气中、20~25℃、RH約65%のもとで白色光を光源とした測定した。なお、ポリエチレンテレフタノートのような高レターデーションをもつ試料の場合は補償板として水晶単結晶から切り出したX-Z板を用いた。

(4) 密度の測定と結晶化度の算出

密度は25.0℃においてトルエン-四塩化炭素系混合溶媒を用い浮沈法によつて測定した。結晶化度は、この測定された密度を例えば繊維学会誌22, 51 (1966) にしたがつて、換算し、算出した。なお、ポリエチレンテレフタノートの場合、結晶密度は1.455、非晶密度は 1.335 g/cm^3 、ナイロン6の場合はそれぞれ1.230、 1.083 g/cm^3 とした。

2.5 実施例 1

本実施例では、第1図に示す装置を用いたときの加熱炉の温度と移動速度、試料に加える張力および熱処理回数について、より好ましい条件を検討する。

原繊維として約0.5mmの直径の紡糸したままの状態のポリエチレンテレフタノート繊維を用いた。この繊維の複屈折率は 0.3×10^{-3} であり、密度法による結晶化度は1.8%であつた。ゾーン延伸の際の条件は、延伸温度をポリエチレンテレフタレート(Tg(69℃)より高く低温結晶化温度(120℃)より低い90℃とし、張力も 0.3 kg/cm^2 と低くした。加熱炉の移動速度は 40 mm/min とし繊維の下から上に向つて移動させた。この際原繊維はネッキングをとらないながら容易に延伸された。延伸率は2.5~3.5倍であつた。

次に、このようにゾーン延伸された繊維をひきつづき同じ装置によつてゾーン熱処理した。熱処理条件として、加熱炉の温度を210℃、移動速度を 10 mm/min および熱処理回数を5回にセット

11

し、繊維に加える張力を種々変化させて、得られた繊維のヤング率と繊維に加える張力との相関を検討した。その結果を第2図に示す。

第2図から明らかなように、ゾーン熱処理の際の張力は16kg/cm²付近でヤング率の極大を示し、張力がそれより大きいとヤング率は低下している。これは張力が過大となるにしたがつて繊維に歪や局部破壊が生ずるためと考えられる。熱処理とヤング率との間にも同様な関係が得られ、高温に過ぎると繊維は白化や切断が起こるようになる。同様に、熱処理温度とヤング率との関係についてもより好ましい条件を見出すため多数回の試験を行った。その結果、第1表に示す条件が好適条件として決定された。なお、熱処理回数は3回以上で次第に一定値を示すようになるが、5回程度がより好ましいと考えた。

12

第 1 表

条 件	ゾーン延伸	ゾーン熱処理
加熱炉の温度(℃)	90	200-210
加熱炉の移動速度 (mm/min)	40	10
張 力(Kg/cm ²)	0.3	15/16
熱処理回数(回)	-	5

実施例 2

本実施例では、実施例1の原繊維、ゾーン延伸した繊維およびゾーン熱処理後の繊維の力学的性質、配向および結晶性の測定結果を示す。これらの測定結果から、高次組織形成の各段階の推移を知ることができる。

第2表にヤング率、破断強度、破断伸度、複屈折および結晶性の測定結果を示す。

第 2 表

	ヤ ン グ 率 (dyne/cm ²)	破断強度 (Kg/cm ²)	破断伸度 (%)	複 屈 折	結 晶 性 (%)
原 繊 維	2.1×10^{10}	-	-	0.3×10^{-3}	1.8
ゾーン延伸した繊維	5.7×10^{10}	30.1	94.7	140.6×10^{-3}	18.7
ゾーン熱処理後の繊維	18.0×10^{10} (19.4×10^{10})	89.0	6.2	247.3×10^{-3}	(60.0)

()内は、第2回目の測定結果を示す。

第2表から明らかなように、ヤング率および破断強度は、ゾーン延伸したままでは小さいがゾーン熱処理することによって著しく増大する。

微細構造については、第2表からゾーン延伸の段階でかなり高い配向と低い結晶性を示し、またこれをゾーン熱処理することによって高配向、結晶性繊維に変化していることがわかる。とくに配向度を示す複屈折の値は実に0.247にも達し、これは結晶固有複屈折のこれまでの多くの報告値より高い値である。

また、第3図には、ゾーン延伸した繊維とゾーン熱処理後の繊維の動的弾性率E'と損失弾性率E''の温度依存性を示す。第3図中白丸および黒丸で示されているのはゾーン熱処理後の繊維につ

いてのものであり、白三角および黒三角で示されているのは、ゾーン延伸した繊維についてのものである。この第3図から明らかなように、E'値は全温度範囲にわたってゾーン熱処理後の繊維の方が著しく高く、とくに室温でのE'値は 20×10^{10} dyne/cm²以上の高弾性率値を示し、これは市販のポリエチレンテレフタレート強力糸の最高弾性率値 19.6×10^{10} dyne/cm²を越える値である。また、E''の温度依存性曲線でみられるα分散ピークはゾーン延伸した繊維では90℃であるがゾーン熱処理後の繊維では130℃にみられ後者の場合、非晶鎖の熱運動がいちじるしく拘束されることがわかる。

実施例 3

本発明によつて得られた繊維の優れた力学的性質がいかなる微細構造に基づくかをより明確にするため、光学的、X線の測定や赤外吸収スペクトル、DSC、クリープ、熱収縮および動的粘弾性などの測定を行なつた。

このような測定結果から、本発明によつて得られた繊維の構造は、ほぼ完全に配向した束状結晶と十分伸び切つた非晶鎖からなるふさ状ミセル構造をとつていゝものと考えられる。

実施例2のゾーン延伸した繊維とゾーン熱処理後の繊維のX線ラウエ写真を第4図に示す、第4-a図はゾーン延伸した繊維のX線ラウエ写真を示し、第4-b図はゾーン熱処理後の繊維のX線ラウエ写真を示す。これら両図面(写真)の比較からも明らかとなつており、ゾーン延伸した繊維が低結晶から高配向性であるが、ゾーン熱処理後の繊維は高結晶性であるが、ゾーン熱処理後の繊維は高結晶性でありしかも高配向性となつていゝ。

第5図には、ポリエチレンテレフタノートの5倍延伸無緊張下熱処理繊維とゾーン熱処理後の繊維の小角X線回折像を示す。第5-a図は5倍延伸無緊張下熱処理繊維の小角X線回折像であり、第5-b図はゾーン熱処理後の繊維の小角X線回折像を示す。これら図面(写真)から、十分ラメラが発達している前者では子午線上に現われる干渉が強く長周期が118.6Åと観察されたのに対し、後者のそれはきわめて弱くしかも長周期は154.2Åと大きい。この縦方向の周期的電子密度のゆらぎの減少から、結晶、非晶の境界が不明瞭であることおよびラメラより伸び切り鎖結晶が優勢であると考えられる。

第6図には、ゾーン延伸およびさらにゾーン熱処理した場合の赤外吸収スペクトルにおける988 cm^{-1} の分子鎖のホールディング(Folding)に基づく吸収の変化を示す。第6-a図は未延伸無緊張下熱処理した場合、第6-b図は7倍に延伸した場合、および第6-c図は7倍延伸後緊張下熱処理した場合のホールドバンド(Fold Band)付近の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。いずれの場合も、この測定にあつては、一重皮膜を作成した上でそれぞれの処理を行ない測定に供した。第6図の吸収の変化から明らかなように、ラメラを十分に生成させた未延伸無緊張下熱処理皮膜にみられる、ホールドバンドは延伸皮膜

ではみられず、延伸後緊張下熱処理皮膜では非常に弱い肩状ピークとして認められることがわかつた。ゾーン熱処理後の皮膜は測定しなかつたが、同じ温度、同じ張力のもとに熱処理した皮膜については、この結果から少量ながらホールドチェーンクリスタル(Foldchain crystal)が存在するといえる。これは主体とする配向束状組織の上に緊張を受けない分子鎖がわずかにラメラ晶としてオーバーグロウス(Over-growth)したものとして理解される。

次にDSCカーブについての測定を行なつた。ポリマー(Polymer)、14, 483(1973)、ポリマー(Polymer)、18, 647(1977)および高分子学会編「高分子の分子設計」培風館(1971)135頁によれば、DSCカーブにおいてみだされる融解ピークには2種類あり、高温側融解ピークは伸び切り鎖結晶の、低温側ピークは折りたたみ鎖結晶の融解に基づくものとして知られていゝ。ポリエチレンテレフタノートの場合、両型の結晶を含む試料のDSCカーブには248°Cと258°Cに2つのピークが現われるが、ゾーン熱処理後の繊維の融解ピークは後者の温度域に近かつた。すなわち、伸び切り鎖結晶の融解に基づくものと考えられる。

次に、非晶領域における分子鎖の凝集状態についての知見を与える試料のクリープおよび熱収縮を測定した。測定結果から200°Cまでクリープはまったく生ぜず、熱収縮は約4%にすぎないことがわかり、普通糸の場合にくらべ、ゾーン熱処理後の繊維はきわめて寸法安定性が優れていゝことが証明された。これは非晶領域における分子鎖が十分伸び切つており密に充填した束状凝集を推定させる。非晶鎖の運動性の小さいことは、動的粘弾性測定で得られる α 分散を示すtan δ ピークがブロードでしかも高温に生ずることからも推察される。

以上の結果から、ゾーン熱処理後の繊維はほぼ完全に配向した束状結晶と十分伸び切つた非晶鎖からなるふさ状ミセル構造が想定される。このような構造をとるとするならば、約40%の非晶領域は応力保持に大きく功献し、弾性率や強度に寄与するところ大と考えられる。

実施例 4

本実施例では、微細構造、力学的性質につい

て、他の熱処理方法によつて得られた繊維との比較を行なう。他の熱処理方法としては、緊張下熱処理、下熱処理および無緊張下熱処理について行なつた。緊張下熱処理は、原繊維を90°Cで5倍延伸した後、温度200°C、張力16kg/cm²で、空気浴中30分間熱処理したものである。定長下熱処理および無緊張下熱処理は、緊張下熱処理と同様、原繊維を90°Cで5倍延伸した後、それぞれ一定長下*

*および無緊張下で、空気浴中30分間熱処理したものである。なお、ゾーン熱処理後の繊維の製造条件は実施1と同様である。

これらの3種の異なる熱処理方法で得られた繊維の力学的性質、配向および結晶性の結果を、本発明のゾーン熱処理後の繊維との比較で第3表に示す。

第 3 表

試 料	ヤング率 (dyne/cm ²)	破断強度 (Kg/cm ²)	破断伸度 (%)	複屈折	結晶性 (%)
ゾーン熱処理後の繊維	18.0 × 10 ¹⁰ (19.4 × 10 ¹⁰)	89.0	6.2	247.3 × 10 ⁻³	60.0 (58.0)
緊張下熱処理後の繊維	10.4 × 10 ¹⁰	72.8	8.7	218.5 × 10 ⁻³	51.9
定長下 //	8.5 × 10 ¹⁰	34.7	28.5	202.9 × 10 ⁻³	40.5
無緊張下 //	5.8 × 10 ¹⁰	30.1	57.8	185.4 × 10 ⁻³	52.1

()内は、第2回目の測定結果を示す。

第3表から、ヤング率、破断強度はゾーン熱処理後の繊維がもつとも高く、以下緊張下、定長下、無緊張下熱処理繊維の順に順次低下していることがわかる。このことから、試料にかかる緊張が大きいほど力学的性質がすぐれ、また同じ張力25のときは試料全体を均一に加熱するよりも局所的な加熱の方が熱処理の効果が大きいことがわかつた。複屈折についてもゾーン熱処理後の繊維がもつとも高く、配向、とくに非晶鎖の配向が力学的性質の向上に直接寄与しているものと考えられる。30

第7図は、動的弾性率E'の温度依存性を示すグラフである。白丸で示したのはゾーン熱処理後の繊維、黒丸で示したものは緊張下熱処理後の繊維を示す、白三角は定長下熱処理後の繊維、黒三角は無緊張下熱処理後の繊維を示す。これら4種類の熱処理物のうちでゾーン熱処理後の繊維の動的弾性率E'が全温度範囲にわたつてもつとも高い値を示していることがわかる。

第8図は、上記4種類の熱処理物のtan δの温度依存性を示すグラフである。無緊張下、定長下、緊張下およびゾーン熱処理となるにしたがいtan δピークの強度は減少し、ブロードとなりしかもピークは順次高温側にシフトしていることが

明らかである。

第4表に、緊張下、定長下、無緊張下およびゾーン熱処理された繊維のtan δピーク温度の比較を示す。

第 4 表

試 料	ピーク温度(°C)
ゾーン熱処理後の繊維	140
緊張下熱処理後の繊維	135
定長下 //	125
無緊張下 //	120

この第4表のピーク温度の比較から、無緊張下熱処理の繊維の120°Cから順に高温となり、ゾーン熱処理後の繊維では実に140°Cとなつている。この分散ピークは非晶鎖セグメントのミクロブラウン運動に基づくα分散と考えられているので、この分散ピークの温度の比較は非晶鎖の熱運動性の難易の目安を与える。このことから、ゾーン熱処理後の繊維がもつとも非晶鎖の運動性が少ない拘束状態にあることが明らかである。

実施例 5

本実施例では、原繊維として、約0.5mm直径の

17

紡糸したままの複屈折 0.5×10^{-3} 、結晶性27.7%であるナイロン6繊維を用い、実施例1と同様、加熱炉の温度とその移動速度、試料に加える張力および熱処理回数のより好ましい条件を検討した。その結果を第6表に示す。

第 6 表

条 件	ゾーン延伸	ゾーン熱処理
加熱炉の温度(℃)	80	175
加熱炉の移動速度 (mm/min)	40	10
張 力(Kg/mm ²)	1.8	9-10
熱処理回数(回)	—	5

第 7 表

試 料	ヤング率 (dyne/cm ²)	破断強度 (Kg/mm ²)	破断伸度 (%)	複 屈 折	結晶性 (%)
原 繊 維	1.8×10^{10}	—	—	0.5×10^{-3}	27.7
ゾーン延伸した繊維	3.8×10^{10}	33.5	94.5	43.8×10^{-3}	30.9
ゾーン熱処理後の繊維	8.3×10^{10}	101.8	19.6	62.4×10^{-3}	48.9

第7表から明らかなように、ナイロン6の場合も実施例2に示したポリエチレンテレフタレートの場合と同様、優れた力学的性質、配向および結晶性を示すことがわかる。ヤング率については、ゾーン熱処理後の繊維は 8.3×10^{10} dyne/cm²を示し、市販の高張力繊維の値($2.7 \sim 5.0 \times 10^{10}$ dyne/cm²)に比較してかなり高い値を示している。また第7表から、ゾーン熱処理後の繊維が非常に高い結晶および非晶鎖の配向度をもつにもかかわらず、48.9%の結晶性を示し、ナイロン6繊維はかなり広い範囲にわたって連続する結晶相をもつ高配向のふさ状ミセル構造からなっているものと考えられる。

実施例7

本実施例では、実施例4と同様、微細構造、力

18

この検討において、原繊維としてナイロン6繊維を使用した場合においても、原繊維としてポリエチレンテレフタレート繊維を用いた実施例1と同様の挙動を示している。

5 実施例 6

本実施例では、実施例5に示した原繊維、ゾーン延伸した繊維およびゾーン熱処理後の繊維の力学的性質、配向および結晶性の測定結果を示す。

第7表には、ヤング率、破断強度、破断伸度、複屈折および結晶性を示す。

学的性質について、他の熱処理方法によって得られた繊維との比較を行なう。ここでいう緊張下熱処理、定長下熱処理のよび無緊張下熱処理の条件は、いずれも原繊維を3倍に室温で延伸した後熱処理する点で共通しているが、緊張下熱処理は空気浴中で10kg/cm²の張力下で175℃、30分間処理するのに対し、定長下熱処理では、定長下200℃、30分間、無緊張下熱処理は無緊張下で200℃、30分間いずれも真空浴中で熱処理するものである。

これらそれぞれ異なる熱処理によって得られた繊維の力学的性質、配向および結晶性の結果を、本発明のゾーン熱処理後の繊維との比較で第8表に示す。

第 8 表

試 料	ヤング率 (dyne/cm ²)	破断強度 (Kg/cm ²)	破断伸度 (%)	複 屈 折	結晶性 (%)
ゾーン熱処理後の繊維	8.3×10^{10}	101.8	19.6	62.4×10^{-3}	48.9
緊張下熱処理後の繊維	5.0×10^{10}	62.6	12.5	58.7×10^{-3}	47.7
定張下熱処理後の繊維	4.1×10^{10}	55.2	38.1	51.1×10^{-3}	46.4
無緊張下熱処理後の繊維	3.7×10^{10}	50.0	53.8	50.0×10^{-3}	47.0

第8表から明らかなように、ナイロン6の場合15も、実施例4で示したポリエチレンテレフタレートの場合と同様の傾向を示しているばかりでなく、ナイロン6の場合も、他の熱処理方法によつて得られた繊維にくらべて、力学的性質がきわめて優れていることがわかる。

第9図は、上記4種類の熱処理物のtan δの温度依存性を示すが、この場合も、ポリエチレンテレフタレート繊維の場合と同様の傾向を示している。

第9表に、緊張下、定長下、無緊張下およびゾーン熱処理されたtan δピーク温度の比較を示す。

第 9 表

試 料	ピーク温度(℃)
ゾーン熱処理後の繊維	88
緊張下熱処理後の繊維	84
定長下 "	59
無緊張下 "	55

実施例 8

本実施例では、前記したポリエチレンテレフタレートおよびナイロン6以外の結晶化ポリマーへの適用例を確認のため示す。第10表には、本発明方法にしたがつて製造したit-ポリプロピレンおよびポリエチレン繊維のヤング率を前記したポリマーの繊維の場合を含めて示す。

第 10 表

試 料	結晶弾性率 (dyne/cm ²)	ヤング率 (dyne/cm ²)
ポリエチレンテレフタレート	108×10^{10}	19.4×10^{10}
ナイロン6	165×10^{10}	8.3×10^{10}
it-ポリプロピレン	34×10^{10}	2.17×10^{10}
ポリエチレン	235×10^{10}	36.2×10^{10}

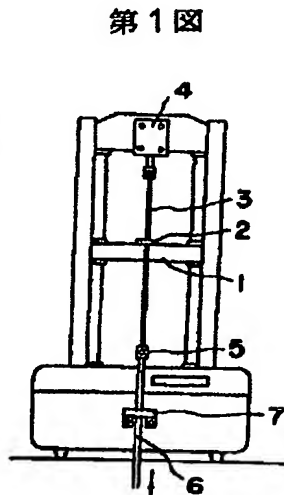
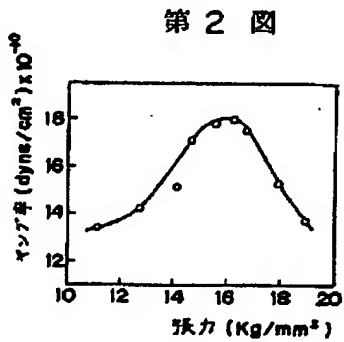
第10表から明らかなとおり、本発明の方法は、it-ポリプロピレン、ポリエチレンなどが他の結晶性ポリマーにも適用できる可能性がさらに確認された。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に用いる装置の1例を示す概略図である。第1図中、1はクロスヘッド、2は加熱炉またはバンドヒーター、3は試料、4はホルダー、5はチャック、6は棒状物、7はガイドを示す。第2図は、張力とヤング率との関係を示すグラフであり、第3図は、温度と動的弾性率E'、温度と損失弾性E''との関係を示すグラフである。第4-a図は、ゾーン延伸した繊維のX線ラウエ写真であり、第4-b図は、ゾーン熱処理後の繊維のX線ラウエ写真である。第5-a図は、5倍延伸無緊張下熱処理繊維の小角X線回折写真であり、第5-b図は、ゾーン熱処理後の繊維

21

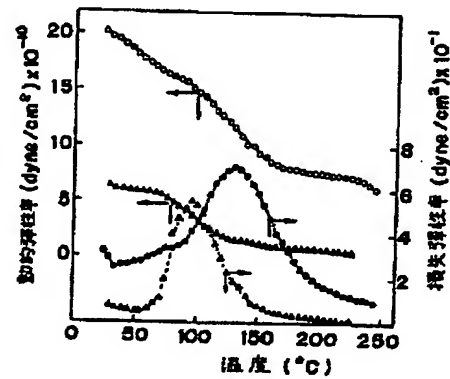
維の小角X線回折写真である。第6-a図、第6-b図および第6-c図は、未延伸無緊張下熱処理した場合、7倍に延伸した場合および7倍延伸後緊張下熱処理した場合の赤外線吸収スペクトル



22

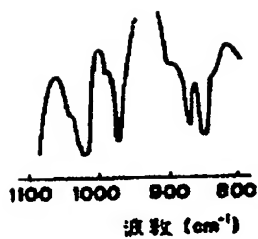
を示すグラフである。第7図は、温度と動的弾性率 E' との関係を示すグラフであり、第8図および第9図は、熱処理物の $\tan \delta$ 温度依存性を示すグラフである。

第3図

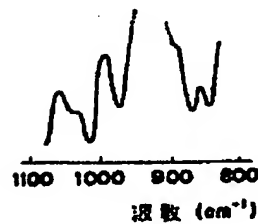


BEST AVAILABLE COPY

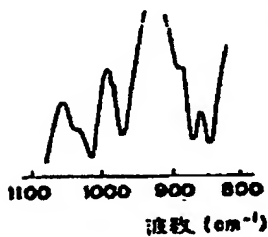
第 6-a 图



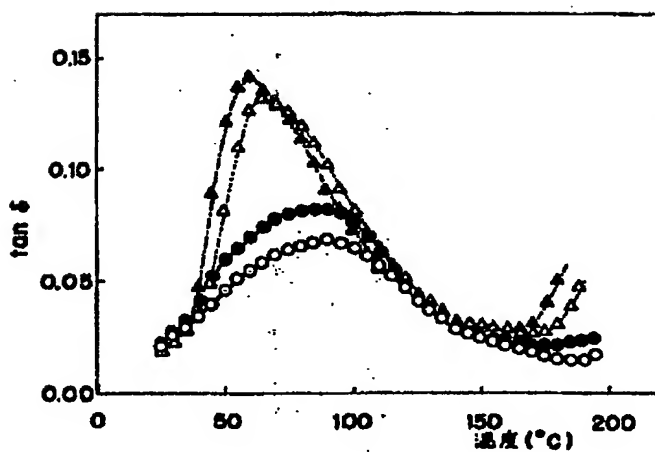
第 6-b 图



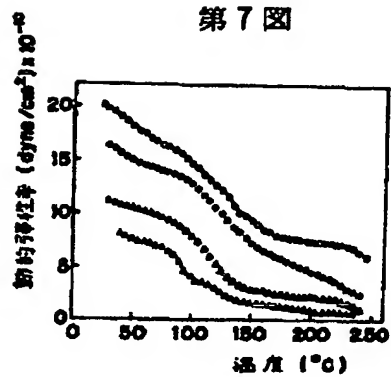
第 6-c 图



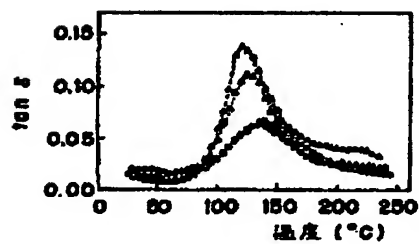
第 9 图



第 7 图



第 8 图



BEST AVAILABLE COPY